

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-150741

(43)Date of publication of application : 21.11.1981

(51)Int.Cl.

G03C 1/71

G03F 7/10

H05K 3/06

(21)Application number : 55-054359

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 25.04.1980

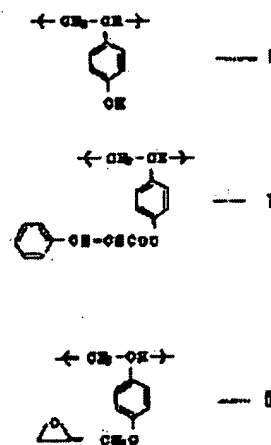
(72)Inventor : TANAKA HARUYORI
SUGIHARA SHIGEO
IWAZAWA AKIRA
ONOSE KATSUhide

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosensitive resin composition for a printed wiring plate with superior heat resistance and electric insulation by adding a photosensitive resin using polyvinylphenol as the matrix polymer and having specified structural units together with polyimide resin.

CONSTITUTION: Polyvinylphenol having structural units represented by formula I is reacted with sinamic acid chloride to obtain photosensitive resin A contg. structural units represented by formula II as well as structural units represented by formula I. On the other hand, polyvinylphenol is simultaneously reacted with sinamic acid chloride and epichlorohydrin to obtain photosensitive resin B contg. structural units represented by formulae I, II, III. A coating liq. is then prepared contg. resin A and epoxy resin or contg. polyimide resin as a nonreactive polymer binder soluble in a developing solvent for resin B together with resin A, epoxy resin and resin B. The liq. is applied to a printed wiring plate and used as a photoresist. Thus, a resist pattern with superior heat resistance, insulation, adhesion, etc. is obt'd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (JP)
 ⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭56—150741

⑬ Int. Cl.³
 G 03 C 1/71
 G 03 F 7/10
 H 05 K 3/06

識別記号

庁内整理番号
 6791—2H
 7267—2H
 6465—5F

⑭ 公開 昭和56年(1981)11月21日

発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 感光性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭55—54359

⑰ 出 願 昭56(1980)4月25日

⑱ 発 明 者 田中啓順

茨城県那珂郡東海村大字白方字
 白根162番地日本電信電話公社
 茨城電気通信研究所内

⑲ 発 明 者 杉原茂雄

茨城県那珂郡東海村大字白方字
 白根162番地日本電信電話公社

⑱ 発 明 者 岩沢晃

茨城電気通信研究所内

茨城県那珂郡東海村大字白方字
 白根162番地日本電信電話公社
 茨城電気通信研究所内

⑲ 発 明 者 小野瀬勝秀

茨城県那珂郡東海村大字白方字
 白根162番地日本電信電話公社
 茨城電気通信研究所内

⑳ 出 願 人 日本電信電話公社

㉑ 代 理 人 弁理士 中本宏

明 細 書
 1. 発明の名称 感光性樹脂組成物

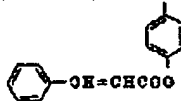
2. 特許請求の範囲

(1) 式 $\text{—}(\text{OEt—OH})\text{—}$



—— (1)

及び式 $\text{—}(\text{OEt—CH})\text{—}$



—— (2)

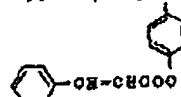
で表わされる構造単位を有する感光性樹脂、
 エポキシ樹脂及び該感光性樹脂の現像溶剤に
 可溶である非反応性高分子結合剤としてのポリ
 イミド樹脂を含むことを特徴とする感光性
 樹脂組成物。

(2) 式 $\text{—}(\text{OEt—OH})\text{—}$



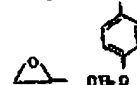
—— (3)

式 $\text{—}(\text{CH}_2\text{—OH})\text{—}$



—— (4)

及び式 $\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH})\text{—}$



—— (5)

で表わされる構造単位を有する感光性樹脂及
 び該感光性樹脂の現像溶剤に可溶性である非
 反応性高分子結合剤としてのポリイミド樹脂
 を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は感光性樹脂組成物に関し、更に詳細
 には耐熱性、電気絶縁性が改善された感光性樹
 脂組成物に関する。

感光性樹脂は従来、精密加工分野、例えばプ
 リント配線被覆製造分野においてめつき又はエ
 ッチングのための耐食膜像を形成するために用い
 られることは良く知られている。最近この種の感

特開昭56-150741(2)

光性樹脂として光架橋性重合体と非反応性高分子結合剤とを組み合わせたフィルム形成可能な材料が注目され、光架橋性の感光性樹脂に非反応性高分子結合剤、増感剤、可塑剤、染料等を配合してフィルム状フォトレジストとして用いることが知られている。そしてこの種の代表的な感光性樹脂としてはポリビニルアルコール-ケイ皮酸エステル、アクリル化ポリグリシジルアクリレートが、又非反応性高分子結合剤としてはポリメタクリレート、ポリアミド等が知られている。そして特にフィルム形成可能な感光性樹脂は貯蔵安定性、作業性等が優れ、従来のエッチング用レジストとしての使用はもとより、ソルダーマスクのように高密度プリント配線板の絶縁材料として使用されるようになってきた。更にスクリーン印刷を用いた厚膜技術に代り、光照射による回路形成によつて高精度、高密度の多層プリント板が得られる光厚膜技術における絶縁材料として使用する動きも見られ

る。

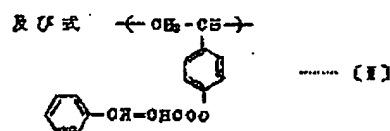
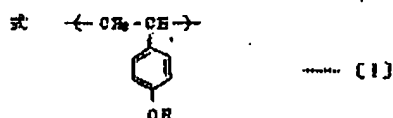
しかしながら、感光性樹脂組成物をプリント配線板の絶縁材料として使用する場合には、高密度及び現像特性に加えて、基板並びにプリント回路への接着性、はんだ処理時の寸法安定性及び耐熱性並びに高絶縁性が要求されるので、従来の感光性樹脂ではこれらの要求特性を満足することができなかつた。感光性樹脂組成物の耐熱性を高める方法としては感光性樹脂の架橋密度を高めること、又は非反応性高分子結合剤として耐熱性に優れたポリイミド樹脂を使用することが考えられる。しかしながら感光性樹脂の架橋密度を高めるため不飽和二重結合の密度を高くすると光安定性又は熱安定性に問題を生ずる。又一面非反応性高分子結合剤として一般のポリイミド樹脂の使用は、感光性樹脂との相溶性の悪いこと、ポリイミド樹脂が一般の有機溶剤に不溶なこと、又ポリイミド樹脂を溶解する特殊な有機溶剤は光架橋した感光性樹脂をも溶解しレジストパターンが形成できない等の問

題がある。

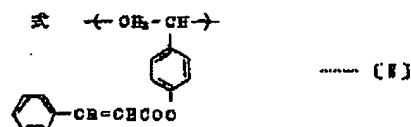
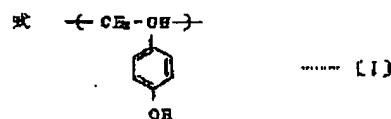
本発明者等はこれらの問題について多角的に検討した結果、感光性樹脂の基体重合体としてポリビニルフェノールを使用することに着目し、以下に述べる本発明を完成するに至つたものである。

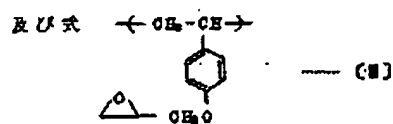
すなわち本発明の目的は、エッチング用フォトレジストとしてのみでなく、プリント配線板の絶縁材料としても使用可能である耐熱性及び高絶縁性が改善された感光性樹脂組成物を提供することである。

前記目的を達成する本発明の感光性樹脂組成物は



で表わされる構造単位を有する感光性樹脂、エポキシ樹脂及び感光性樹脂の現像溶剤に可溶である非反応性高分子結合剤としてのポリイミド樹脂を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物（第一発明）であり、又





で表わされる構造単位を有する感光性樹脂及び感光性樹脂の現像剤に可溶性である非反応性高分子結合剤としてのポリイミド樹脂を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物（第二発明）である。

第一及び第二発明における感光性樹脂はいずれもポリビニルフェノールから誘導され、第一発明における式〔I〕及び〔II〕で表わされる構造単位を有する感光性樹脂はポリビニルフェノールにケイ皮酸又はその反応性酸誘導体例えばケイ皮酸クロライドを反応させて、銅錯のフェノール性水酸基の一部をエステル化することにより製造される。又第二発明における式〔I〕、〔II〕及び〔III〕で表わされる構造単位を有する感光性樹脂はポリビニルフェノールのフェノール性水酸基の一部をケイ皮酸又はその反応性酸誘導体

芳香族系のいずれのエポキシ樹脂でもよいが、感光性樹脂との相溶性の面から芳香族系が望ましく、特にビスフェノール型エポキシ樹脂が優れている。添付図面は感光性樹脂とエポキシ樹脂との反応促進剤（前者の水酸基と後者のエポキシ基との重量比は1である）について、その熱変形温度とエポキシ樹脂の分子量との関係を示すグラフであり、分子量が小さくなる程熱変形温度は高くなる。しかしながら分子量700以下のエポキシ樹脂は光照射後の現像液に溶解し易くレジストパターンにピンホールを生ずる傾向があるので分子量約700～1000のエポキシ樹脂が架橋性樹脂として望ましい。

第二発明においては感光性樹脂中に含まれる式〔II〕の構造単位中のグリシジル基が前述した第一発明のエポキシ樹脂と同様に、現像液の加熱により架橋反応して架橋密度を高める。しかしながらエポキシ樹脂を更に添加してもよい。

本発明において使用されるポリイミド樹脂は感光性樹脂の現像剤に可溶であることを要する

特開昭56-150741(3)

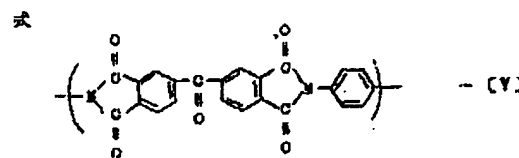
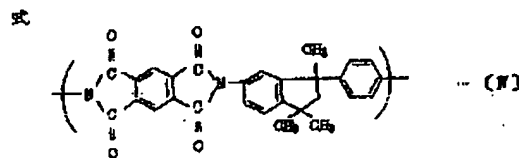
によりエステル化し、かつフェノール性水酸基の残基をエピクロルヒドリンを反応させてグリシジルエーテル化することにより製造される。この反応においてフェノール性水酸基は完全にエステル化又はエーテル化されることはなく、その若干は未反応で残る。エステル化及びエーテル化は同時に行なつてもよく、又別個の工程で行なつてもよい。

本発明の感光性樹脂は非反応性高分子結合剤であるポリイミド樹脂との相溶性が良く、したがって高い精度の現像特性を有する。そして第一発明においては、感光性樹脂は式〔I〕の構造単位中にフェノール性水酸基を有し、又架橋反応するエポキシ樹脂が配合されるので、感光性樹脂組成物に光照射して、式〔II〕の構造単位に差いてレジストパターンを形成し、次いで現像液熱処理を施すとエポキシ基の開環反応が生じ架橋密度を高め、又耐熱性を向上することが認められた。

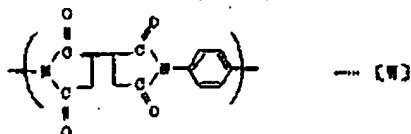
使用されるエポキシ樹脂としては、脂肪族系、

が、感光性樹脂との相溶性が良好であるものが選択される。ポリイミド樹脂はジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-エタレゾール、シクロヘキサノン、クロロホルムに可溶であり、感光性樹脂と共通する溶解性から選択することもできる。

本発明において使用されるポリイミド樹脂の具体例としては



又由式



て表わされる構造単位を有する各種ポリイミド樹脂が挙げられ、感光性樹脂：ポリイミド樹脂の配合比は一般に6：4～4：6（重量比）である。

本発明の感光性樹脂組成物には、前記成分の外、一般のフォトレジストに配合される各種の添加剤を配合することができる。本発明において使用される増感剤としては、ベンゾイン、エチルプントラキノン、ナフトキノン、ベンゾフェノン、ミヒラズ・ケトンなどを一般に用いられる増感剤が単独又は混合して使用される。その他各種の可塑剤、染料、顔料を加えて、感光性樹脂組成物を種々の用途に適用させることも可能である。

本発明の感光性樹脂組成物の製造にあたって

50

與 施 例 ；

1.2のセパラブルフラスコに100gのポリ
ビニルフェノール（丸善石油社製、レジメン）
を300ccのメタルエタレクトンに溶解して入
れ、ピラジン26gを加え、これに50gのケ
イ皮酸クロライドを42ccのメタルエタレクト
ンに溶解した溶液を激しく攪拌しながら速かに
添加し、反応系を50℃に保つたまま4時間攪
拌を続けた。次に分液ロート中で反応生成物を
熱水中で中性になるまで洗浄することにより感光
性樹脂(A)が得られた。

次に下記の配合のドライフィルム状のフォトリソグロート（厚さ50 μ m）を作製した。

感光性樹脂(A)	10部
ポリイミド樹脂(構造[B])	10部
エポキシ樹脂(シエラ社E _P ⁺ 1001)	2部
ジオクチルフタレート	0.2部
ミヒラーズ・ケトン	0.2部
銅線、銅厚板(ガラス布/ポリイミド樹脂)	

時間 0356-150741(4)

は、上述の各成分を共通の溶剤、例えばシクロヘキサノンに均一に溶解して、液状組成物とする。この液状組成物をそのまゝフォトレジストとして基体上に塗布してフォトレジスト層を形成してもよいが、この液状組成物を可撓性の支持体フィルム、例えばポリエステルフィルム上に塗布、乾燥し、次にその上にポリエチレンカーボネートを取り付けサンドイッチ構造のドライフィルムとする。その使用に当てはレジストパターンを形成しようとする基板上にポリエチレンシートをはがしたフィルムをホットロールラミネータでラミネートし、露光後にポリエステルフィルムをはがして、有機溶剤で現像する。

現像剤としては、不活性であること及び光架
照した感光性樹脂及びそれに包蔵されたエポキ
シ樹脂並びにポリイミド樹脂を溶解しないこと
を要し、その具体例としてはシクロヘキサノン
又はクレゾールが挙げられる。

次に本発明を実施例について説明するが、本発明はこれによりなんら限定されるものではない。

上に焼配フオトレジストを塗布し、ステップタ
ブレット機2（コダック社製）を通し、8W超
高圧水銀灯の紫外光を3分間照射し、シクロヘ
キサンで現像することによりステップタブレ
ット5段までのレジストパターンが得られた。
このレジストパターンのガラス転移点（T_g）は
8・6℃であるが、次に190℃で1時間熱処理
することによりT_gが135℃のレジストパタ
ーンに変化した。このレジストは耐熱性ばかり
でなく、1000W/cm²以上の高エネルギー及び優れた
溶剤性を示した。

興業號 2

ポリビニルフェノール（丸善石油社製 V50H ）
100g と ケイ皮酸クロライド 50g と エピタ
ロルヒドリン 30g とを実施例 1 と同様にして
反応させることにより感光性樹脂を得た。次
に下配割合のドライフィルム状フォトレジスト
（厚さ 50 μm ）を作製した。

感光性樹脂 (B) 10 部
ポリイミド樹脂 (構造式) 10 部

特開昭56-150741(5)

ジエタチルフタレート 0.2部

ミヒラーズ・ケトン 0.2部

このドライフィルムを使用して実施例1と同様に耐熱性、高絶縁性、接着性に優れたレジストパターンを得た。ステップダブレットの硬化段数は4段であり、180℃で1時間熱処理することにより3 μ が150℃のパターンが得られた。

以上の説明から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物はポリビニルフェノール-ケイ皮酸エステルを感光性樹脂として用いることによりポリイミド樹脂との相溶性を高め又熱処理によりそのフェノール性水酸基とエポキシ樹脂のエポキシ基とを反応させて架橋密度を高めてその耐熱性及び電気絶縁性を向上する効果を達成したもので、プリント印刷基板の絶縁材料として、耐熱性、接着性、寸法安定性の特性を十分に満足することができる利点がある。

4. 図面の簡単な説明

随付図面は本発明の感光性樹脂とエポキシ樹

脂との反応硬化物について、エポキシ樹脂の分子量と硬化物の熱変形温度の関係を示したグラフである。

特許出願人 日本電信電話公社

代理人 中 本 宏

